

Hydrometallurgical treatment of spent batteries to recover valuable by-products such as nickel and cobalt

Numéro du brevet: FR2812973
Date de publication: 2002-02-15
Inventeur: JEHANNE YVES; FERLAY SERGE; GARCIA CATHERINE
Demandeur: JEHANNE YVES (FR)
Classification:
- internationale **C22B7/00; H01M10/54; H01M10/34; H01M10/40; C22B7/00; H01M10/54; H01M10/34; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/52**
- européenne **C22B7/00D1; C22B23/04A1B; C22B23/04P; H01M10/54**
Numéro de demande FR20000010562 20000811
Numéro(s) de priorité: FR20000010562 20000811

Abrégé pour FR2812973

A method for the hydrometallurgical treatment of spent batteries comprises successive stages consisting of: (i) simultaneously grinding, in a wet medium, the batteries, (ii) wet screening to separate a fine part containing the nickel, the cobalt and other elements, (iii) subjecting this fine part to a chemical attack by an oxidising acid, (iv) subjecting the final solution from the chemical attack to a compounding operation to form a nickel and cobalt compounds and (v) precipitating of the nickel and cobalt from their respective compounds.

Les données sont fournies par la banque de données **esp@cenet** - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 812 973

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 00 10562

⑤① Int Cl⁷ : H 01 M 6/52

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.08.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.02.02 Bulletin 02/07.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : JEHANNE YVES — FR, FERLAY
SERGE — FR et GARCIA CATHERINE — FR.

⑦② Inventeur(s) : JEHANNE YVES, FERLAY SERGE et
GARCIA CATHERINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET GUIU ET BRUDER.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT HYDROMÉTALLURGIQUE D'ACCUMULATEURS USAGÉS POUR EN
RÉCUPÉRER DES SOUS-PRODUITS VALORISABLES, TELS QUE LE NICKEL ET LE COBALT.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de traite-
ment hydrométallurgique d'accumulateurs usagés pour en
séparer les différents constituants et en récupérer des sous-
produits valorisables, tels que le nickel et le cobalt.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les éta-
pes successives consistant à broyer simultanément, en mi-
lieu humide, les accumulateurs de différents types, à
effectuer un criblage humide pour séparer une partie fine
contenant le nickel, le cobalt et d'autres éléments, à sou-
mettre la partie fine à une attaque chimique par un acide
oxydant, à soumettre la solution d'attaque finale à une com-
plexation du nickel et du cobalt et à provoquer des précipi-
tations du nickel et du cobalt à partir de leurs complexes
respectifs.

FR 2 812 973 - A1



La présente invention concerne un procédé de traitement hydrométallurgique d'accumulateurs usagés pour en séparer les différents constituants et en récupérer des sous-produits valorisables, tels que le nickel et le
5 cobalt.

Le développement des téléphones et ordinateurs portables et les recherches sur les véhicules électriques ont conduit au développement de nouvelles générations d'accumulateurs. Parmi ceux-ci, les accumulateurs du type
10 Nickel Métal Hydrure (en abrégé NiMH) et du type Lithium ions (en abrégé Li ion) sont les plus répandus et les plus prometteurs.

Les accumulateurs du type NiMH sont composés d'une cathode d'hydroxyde de nickel, d'une solution de potasse
15 comme électrolyte et d'une anode d'hydrures métalliques. Les métaux des hydrures sont des alliages complexes de nickel, cobalt, terres rares, avec des catalyseurs (Cr, Mo, W, Ni et Co). Les séparateurs des accumulateurs sont en polyamide et leur carcasse est fabriquée en acier
20 inoxydable. La composition chimique d'un accumulateur du type R6 est la suivante : de 35 à 40% de Ni, de 2 à 5% de Co, de 0 à 5% de Ti, de 0 à 7% de V, de 0 à 10% de terres rares, de 0 à 2% de Mn, de 20 à 25% de Fe, de 4 à 5% de matière plastique et de 18 à 20% d'électrolyte, les
25 pourcentages étant en poids.

Les accumulateurs du type Li ion comportent une cathode de LiCoO_2 et Li NiO_2 et de graphite, une solution de sels de lithium (perchlorate) et de carbonate de propylène en tant qu'électrolyte et une anode de lithium métal. Ce
30 type d'accumulateur présente des dangers d'inflammabilité par suite de la présence de lithium métal; par contre la

forte tension du couple oxydes de Ni, Co/Li entraîne une forte capacité énergétique. La composition chimique d'un accumulateur du type Li ion est la suivante : de 20 à 25% de Li, de 7 à 10% de Co, de 20 à 25% de Fe, de 15 à 20% de
5 matière plastique et de 18 à 20% d'électrolyte.

Actuellement, l'élimination des accumulateurs usagés est confiée, par leurs fabricants, à des spécialistes d'un des métaux principaux, nickel et cobalt, constituant les accumulateurs. Ces spécialistes ne
10 s'intéressent qu'aux accumulateurs contenant leur métal de base, nickel ou cobalt. Les accumulateurs usagés se retrouvent aussi souvent en décharge et dans l'avenir il est prévu que tous les accumulateurs devront être recyclés.

La présente invention a pour but de procurer un
15 procédé de traitement hydrométallurgique des accumulateurs usagés ne nécessitant pas de tri en amont entre les différents types d'accumulateurs et permettant de traiter, au cours d'une seule et même succession d'opérations mécaniques et chimiques, tous les types d'accumulateurs
20 possibles en récupérant séparément les métaux principaux valorisables, c'est-à-dire le nickel et le cobalt.

A cet effet, ce procédé de traitement hydrométallurgique d'accumulateurs usagés pour en séparer les différents constituants et en récupérer des sous-
25 produits valorisables, tels que le nickel et le cobalt, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives consistant à broyer simultanément, en milieu humide, les accumulateurs de différents types, notamment des accumulateurs du type NiMH et Li ion, à effectuer un
30 criblage humide pour séparer, d'une part, une partie fine contenant le nickel, le cobalt et d'autres éléments tels

que du fer, des terres rares et/ou du lithium, et, d'autre part, des matières stériles, à soumettre la partie fine à une attaque chimique par un acide oxydant, en formant une solution d'attaque finale, à soumettre la solution
5 d'attaque finale à une complexation du nickel et du cobalt de manière à former des complexes de nickel et de cobalt stables et très solubles, et à provoquer des précipitations du nickel et du cobalt à partir de leurs complexes respectifs.

10 La première étape du procédé suivant l'invention est une étape de broyage des accumulateurs en milieu humide, par exemple dans de l'eau. Le broyage sous courant d'eau permet d'éviter les échauffements et les risques d'explosion liés au lithium métal. En effet, le lithium
15 réagit très rapidement avec l'eau pour fournir un hydroxyde de lithium et le caractère exothermique de la réaction est limité par le refroidissement lié au courant d'eau.

L'étape suivante du procédé est un criblage humide effectué avec une maille de grille de 8 millimètres, le
20 broyat étant tamisé avec une maille de 3,5 millimètres. La partie dont les morceaux ont une dimension supérieure à la maille du crible est constituée essentiellement d'acier et de ferraille, de matière plastique, de ferro-nickel, de papier. Cette partie dont la granulométrie est supérieure à
25 la maille contient des produits magnétiques et non magnétiques et une séparation entre ceux-ci est effectuée en tenant compte de cette propriété physique.

Dans la description qui va suivre, tous les pourcentages des constituants indiqués sont des
30 pourcentages en poids. Par ailleurs seuls sont indiqués,

dans les diverses compositions, leurs constituants principaux.

La composition de la fraction fine ou en solution qui est obtenue après l'étape de criblage, est généralement la suivante; par rapport à la masse initiale de chaque
5 constituant du broyat :

Ni = 40 à 45%

Co = 90 à 95%

Li = 99%

10 Terres rares = 95 à 99%

Fe = 1 à 2%

Dans le cas des accumulateurs du type NiMH, la fraction fine représente 30 à 40% de la masse initiale du broyat et a généralement la composition suivante :

15 Ni = 40 à 45%

Co = 8 à 10%

Terres rares = 10 à 20% (variable selon l'origine des accumulateurs)

Fe = 1 à 2%

20 Dans le cas des accumulateurs du type Li ion, la fraction fine représente également de 30 à 40% de la masse initiale du broyat et a la composition suivante :

Co = 20 à 30%

Fe = 1 à 2%

25 La troisième étape du procédé suivant la présente invention est une attaque chimique en milieu acide afin d'obtenir des sels de cobalt et de nickel solubles. Cette attaque chimique est réalisée avec un acide oxydant, tel que l'acide nitrique, l'acide sulfurique etc.... Dans un
30 mode de mise en oeuvre non limitatif du procédé selon l'invention on utilise de l'acide sulfurique à 20% avec une concentration en matière solide de 100 à 200 g/l, à chaud

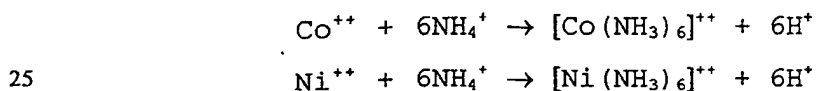
(à une température de 40 à 65°C) pendant une période de temps de l'ordre de deux heures. La solution obtenue à la fin de l'attaque chimique a une composition proche de la suivante :

- 5 Ni = 15 à 30 g/l
 Co = 10 à 15 g/l
 Terres rares = 4 à 10 g/l
 Li = 10 à 15 g/l
 Fe = 200 à 500 mg/l
10 pH = 0,5 à 1

Cette solution doit être purifiée (Fe, Li et terres rares) de préférence avant la récupération du nickel et du cobalt.

Pour obtenir la précipitation du fer, on procède à
15 une alcalinisation à la chaux, avec un pH de l'ordre de 4 à 5. La précipitation de CaSO_4 facilite la filtration.

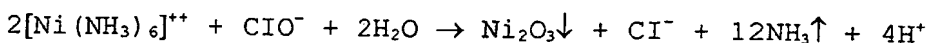
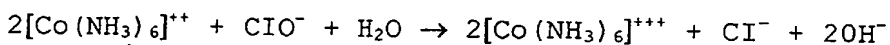
Ensuite, du fait que le nickel et le cobalt ont la propriété de former des complexes hexacoordinés à l'état bivalent, très solubles, on procède à une complexation du
20 nickel et du cobalt en ajoutant à la solution, par exemple, du chlorure d'ammonium en excès, avec un pH de 4 à 5. Cette opération conduit à la formation de complexes stables et à une acidification de la solution



On sépare ensuite le nickel et le cobalt, d'une part, des terres rares et du lithium, d'autre part, par une alcalinisation à la soude et une carbonatation au gaz carbonique, avec un pH de 6 à 6,5, ce qui entraîne la
30 précipitation de carbonates de terres rares et de lithium.

La récupération du nickel et du cobalt est pratiquement totale (supérieure à 99%).

L'étape suivante consiste à séparer le nickel du cobalt et cette séparation est réalisée par oxydation à l'eau de Javel à pH alcalin (supérieur à 12); l'alcalinisation est assurée à la soude.



Le précipité noir obtenu, facilement filtrable, est, en réalité, un mélange d'oxyde salin et d'hydroxyde de nickel trivalent.

Le taux de récupération du nickel est de 99% par rapport au nickel contenu dans la solution de départ ; les entraînements de cobalt sont faibles, si un lavage à l'eau ammoniacquée est réalisé sur le gâteau de nickel.

Enfin, la dernière étape du procédé suivant la présente invention est celle de la récupération du cobalt. Cette récupération est obtenue par une acidification à un pH d'environ 4 et une sulfuration par ajout de sulfure de sodium, conduisant à la précipitation des sulfures de cobalt. Le taux de récupération du cobalt est de 97 à 98%.

On donnera ci-dessous quelques exemples de traitements d'accumulateurs de divers types.

Exemple 1 : Accumulateur NiMH modèle 3,6V.

On broie dans un courant d'eau 50 kilogrammes d'accumulateurs, avec une maille de grille de 8 millimètres, et on tamise ensuite le broyat avec une maille de 3,5 millimètres. La partie de granulométrie supérieure à la maille du crible représente 70% en poids du produit de départ et elle est constituée de 34% d'acier et de

ferraille, 11% de matière plastique, de 29% de ferro-nickel et de 27% de papier.

La partie de granulométrie inférieure à la maille du crible représente 30% du produit de départ. Elle
5 comprend, entre autres, 42% de nickel et 6% de cobalt.

On effectue ensuite une lixiviation en milieu acide puis on ajoute de la soude, de l'hypochlorite de sodium et du chlorure d'ammonium. Le cobalt forme alors le complexe $\text{Co}(\text{NH}_4)_6^{3+}$ soluble, (la constante de complexe est 7,3). Le
10 nickel précipite sous forme de Ni_3O_4 noir qui est facilement filtré. On récupère 99% de nickel. Par ajout de sulfure de sodium, le sulfure de cobalt précipite. On obtient 97% du cobalt contenu.

Exemple 2 : Accumulateur LiMH modèle 6V.

15 Comme dans l'exemple 1, on broie 50 kilogrammes d'accumulateurs en milieu humide et on effectue ensuite un criblage.

La partie de granulométrie supérieure à la maille du crible représente 66% du produit de départ. Elle est
20 constituée de :

49% d'acier et de ferraille

30% de plastiques

6 % de ferro-nickel

14% de papier

25 La partie de granulométrie inférieure à la maille représente 34% du produit de départ. Elle comprend, entre autres, 44% de nickel et 6% de cobalt. On effectue ensuite une lixiviation acide puis on ajoute de la soude jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, de l'hypochlorite de sodium
30 pour oxyder le nickel et du chlorure d'ammonium pour complexer le cobalt. Dans ce milieu, l'hydroxyde de nickel

noir précipite. On récupère 97% du nickel contenu dans la solution de départ. Par ajout de sulfure de sodium, le sulfure de cobalt précipite. On obtient 98% du cobalt contenu.

5 Exemple 3 : Accumulateur NiMH modèle 7,2V.

On broie en milieu humide 50 kilogrammes d'accumulateurs et le broyage et le criblage sont effectués comme pour l'exemple 1.

La partie de granulométrie supérieure à la maille
10 du crible représente 70% du produit de départ. Elle est constituée de :

49% d'acier et de ferraille

27% de plastiques

12% de ferro-nickel

15 12% de papier

La partie de granulométrie inférieure à la maille représente 30% du produit de départ. Elle comprend, entre autres, 45% de nickel et 5% de cobalt.

On effectue une lixiviation acide puis on ajoute
20 les réactifs de l'exemple 2 pour séparer le cobalt et le nickel.

Exemple 4 : Accumulateur Li ion.

On broie en milieu humide 50 kilogrammes d'accumulateurs et le broyage et le criblage sont effectués
25 comme pour l'exemple 1.

La partie de granulométrie supérieure à la maille du crible représente 69% du produit de départ. Elle est constituée de :

38% d'acier et de ferraille

30 42% de plastiques

16% de film de cuivre

3% de papier

La partie de granulométrie inférieure à la maille représente 31% du produit de départ. Elle comprend, entre autres, 27% de cobalt et 0,1% de nickel. On utilise les
5 mêmes réactifs que ceux cités ci-dessus afin de précipiter le sulfure de cobalt qui suivra la filière habituelle.

D'après la description qui précède, on voit que le procédé de traitement hydrométallurgique suivant l'invention comprend, après les étapes initiales de broyage
10 et de criblage, une succession d'étapes chimiques dont la première est une attaque par un acide oxydant, les étapes de traitement chimiques suivantes pouvant être différentes de celles énoncées précédemment. Autrement dit, les étapes essentielles du procédé sont successivement, après l'étape
15 d'attaque chimique, l'étape de complexation du nickel et du cobalt laquelle est suivie de deux étapes de précipitation successives, l'une formant un précité de nickel et l'autre formant un précité de cobalt. Quant aux étapes de séparation du fer d'une part et des terres rares et du
20 lithium d'autre part, elles peuvent être intercalées à divers stades du déroulement du procédé. Par exemple, l'étape de séparation du fer, prévue entre l'étape d'attaque chimique et l'étape de complexation du nickel et du cobalt, pourrait être placée après cette dernière étape.
25 De même, l'étape de séparation des terres rares et du lithium qui a été prévue après l'étape de complexation, pourrait être placée avant celle-ci ou plus loin dans le déroulement du procédé. Enfin, la précipitation du nickel peut avoir lieu avant ou après celle du cobalt.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de traitement hydrométallurgique d'accumulateurs usagés pour en séparer les différents
5 constituants et en récupérer des sous-produits valorisables, tels que le nickel et le cobalt, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives consistant à broyer simultanément, en milieu humide, les accumulateurs de différents types, notamment des accumulateurs du type
10 NiMH et Li ion, à effectuer un criblage humide pour séparer, d'une part, une partie fine contenant le nickel, le cobalt et d'autres éléments tels que du fer, des terres rares et/ou du lithium, et, d'autre part, des matières stériles, à soumettre la partie fine à une attaque chimique
15 par un acide oxydant, en formant une solution d'attaque finale, à soumettre la solution d'attaque finale à une complexation du nickel et du cobalt de manière à former des complexes de nickel et de cobalt stables et très solubles, et à provoquer des précipitations du nickel et du cobalt à
20 partir de leurs complexes respectifs.

2.- Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de précipitation du fer par une alcalinisation à la chaux, avec un pH de l'ordre de 4 à 5.

25 3.- Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que l'étape de précipitation du fer est intercalée entre l'étape d'attaque chimique et l'étape de complexation.

30 4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de séparation des terres rares et du

lithium par une alcalinisation à la soude et une carbonatation au gaz carbonique, avec un pH de 6 à 6,5, entraînant la précipitation de carbonates de terres rares et de lithium.

5 5.- Procédé suivant la revendication 4 caractérisé en ce que l'étape de séparation des terres rares et du lithium est intercalée entre l'étape de complexation et les étapes de précipitation du nickel et du cobalt.

10 6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de complexation comprend l'ajout, à la solution, de chlorure d'ammonium en excès, avec un pH de 4 à 5, entraînant la formation de complexes stables et une acidification de la solution.

15 7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les étapes de précipitation comprennent une étape de séparation du nickel réalisée par une oxydation à l'eau de Javel, avec un pH alcalin (supérieur à 12), avec une alcalinisation
20 assurée avec de la soude, de manière à former un précité noir constitué par un mélange d'oxyde salin et d'hydroxyde de nickel trivalent.

25 8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les étapes de précipitation comprennent une étape de séparation du cobalt réalisée par une acidification à un pH d'environ 4 et une sulfuration par ajout de sulfure de sodium entraînant la précipitation de sulfure de cobalt.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2812973

N° d'enregistrement
national

FA 590946
FR 0010562

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	FR 2 796 207 A (TREDI) 12 janvier 2001 (2001-01-12) * revendications; figure *	1-5	H01M6/52
A	DE 44 45 495 A (VARTA BATTERIE A.G.) 27 juin 1996 (1996-06-27) * le document en entier *	1-8	
A	FR 2 126 408 A (AMERICAN METAL CLIMAX INC) 6 octobre 1972 (1972-10-06) * page 1, ligne 1 - page 3, ligne 15 * * revendications 1,9,15,17 *	1-8	
A	US 3 975 497 A (WIEWIOROWSKI TADEUSZ K ET AL) 17 août 1976 (1976-08-17) * le document en entier *	1,6,8	
A	GB 688 574 A (CHEMICAL CONSTRUCTION CORP) 11 mars 1953 (1953-03-11) * le document en entier *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			H01M C22B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 avril 2001		Ceulemans, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			